

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014453

International filing date: 18 December 2004 (18.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 103 60 369.7  
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 16 February 2005 (16.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 60 369.7

**Anmeldetag:** 22. Dezember 2003

**Anmelder/Inhaber:** Bayer CropScience AG, 40789 Monheim/DE

**Bezeichnung:** Amide

**IPC:** C 07 D, A 01 N

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 28. Dezember 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

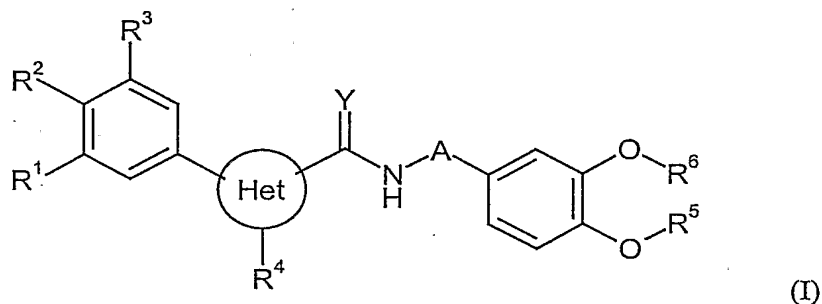
Kette

Amide

Die Erfindung betrifft Amide, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von schädlichen Organismen.

Es ist bereits bekannt geworden, dass bestimmte Amide die den unten beschriebenen Verbindungen konstitutionell ähnlich sind, fungizide Eigenschaften besitzen (vergleiche z. B. JP 2001348378). Die fungizide Wirkung dieser Verbindungen lässt jedoch in manchen Fällen Raum für Verbesserung.

Es wurden neue Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gefunden,



in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ , und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro,

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Alkynyl, Alkenyloxy oder Alkynyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

5 wobei

$R^1$ ,  $R^2$ , und  $R^3$  nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen, oder

$R^1$  und  $R^2$  gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring bilden,

10

Het für einen unsubstituierten oder substituierten fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Ring steht,

$R^4$  für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen steht,

15

$R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder jeweils durch Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 - 8 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten oder Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 - 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 - 8 Kohlenstoffatomen oder für unsubstituiertes oder substituiertes Arylalkyl mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette steht,

20

A für Alkandiyl oder Cycloalkandiyl steht und

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht.

In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkynyl, auch in Verknüpfung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino, jeweils geradkettig oder verzweigt.

25

Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Aryl steht für aromatische, mono- oder polycyclische Kohlenwasserstoffringe, wie z. B. Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

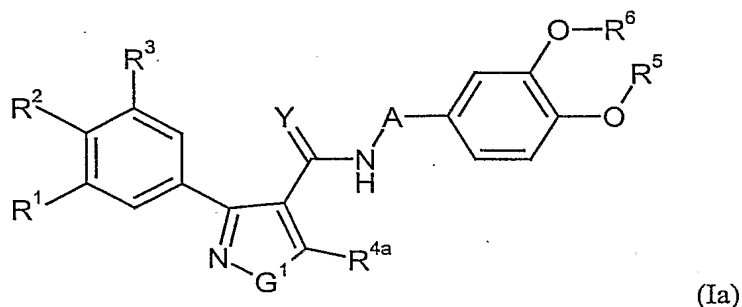
Cycloalkyl steht für gesättigte, carbocyclische, ringförmige Verbindungen, die gegebenenfalls mit weiteren carbocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen ein polycyclisches Ringsystem bilden.

Cycloalkenyl steht für carbocyclische, ringförmige Verbindungen, die mindestens eine Doppelbindung enthalten und gegebenenfalls mit weiteren carbocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen ein polycyclisches Ringsystem bilden.

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Amide der allgemeinen Formel (I) eine sehr gute Wirkung gegen Schadorganismen, insbesondere eine starke fungizide Wirkung zeigen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen liegen gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, cis- oder trans-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren vor. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch die threo- und erythro-, die optischen Isomeren, sowie beliebige Mischungen dieser Isomeren, Tautomere beschrieben und beansprucht.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (Ia),



in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ , und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy,

Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen, oder

$R^1$  und  $R^2$  gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring mit 5 oder 6 Ringgliedern bilden,

wobei  $R^1$ ,  $R^2$ , und  $R^3$  nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen,

$R^{4a}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Allyl, Propargyl oder Trifluormethyl steht,

$R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl,

Allyl, Methylallyl, Crotonyl, Propinyl oder Butinyl oder Cyanomethyl steht,

oder für gegebenenfalls durch Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes Benzyl steht,

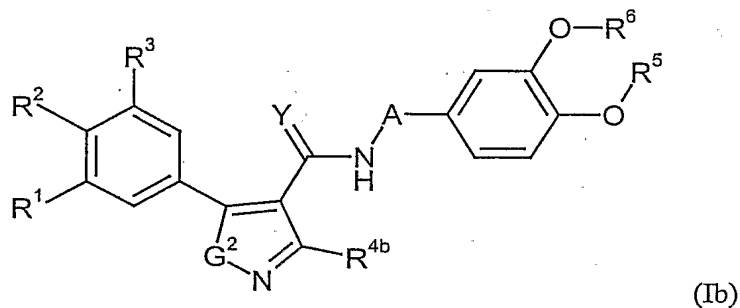
A für Methandiyl, Ethan-1,1-diyl, Ethan-1,2-diyl, Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-2,2-diyl, Butan-1,1-diyl, Butan-1,2-diyl, Butan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Butan-2,2-diyl, Butan-2,3-diyl, 1,1-Diethyletan-1,2-diyl, Cyclopropan-1,1-diyl oder Cyclopropan-1,2-diyl steht,

Y für Sauerstoff oder Schwefel steht und

$G^1$  für Sauerstoff, Schwefel oder  $N-R^{7a}$  steht, wobei

$R^{7a}$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls vorzugsweise Verbindungen der Formel (Ib),



in welcher

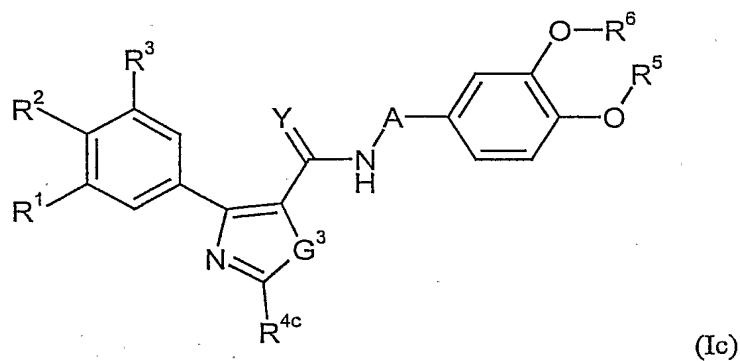
A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und Y die gleiche Bedeutung haben, wie vorzugsweise für A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und Y in Formel (1a) angegeben worden ist,

$R^{4b}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Allyl, Propargyl oder Trifluormethyl steht,

$G^2$  für Sauerstoff, Schwefel oder  $N-R^{7b}$  steht, wobei

$R^{7b}$  für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin vorzugsweise Verbindungen der Formel (Ic),



in welcher

A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und Y die gleiche Bedeutung haben, wie vorzugsweise für A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und Y in Formel (1a) angegeben worden ist,

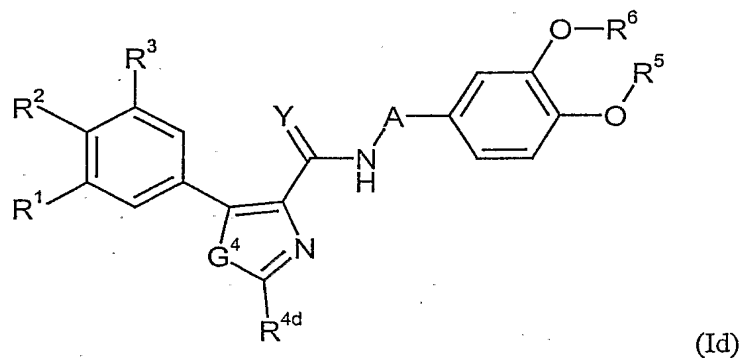
$R^{4c}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Allyl, Propargyl oder Trifluormethyl steht,

$G^3$  für Sauerstoff, Schwefel oder N- $R^{7c}$  steht, wobei

$R^{7c}$  für für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

5

Gegenstand der Erfindung sind ferner vorzugsweise Verbindungen der Formel (Id),



in welcher

A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und Y die gleiche Bedeutung haben, wie vorzugsweise für A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und Y in Formel (1a) angegeben worden ist,

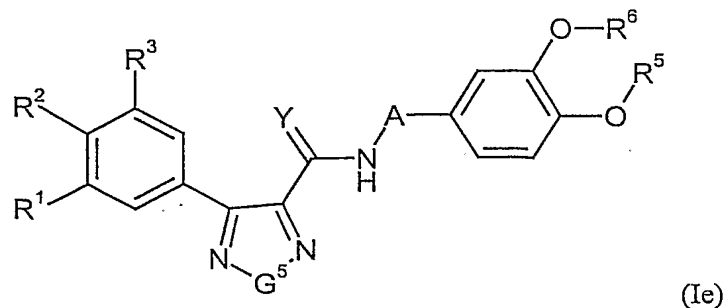
10

$R^{4d}$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

$G^4$  für Sauerstoff, Schwefel oder N- $R^{7d}$  steht, wobei

$R^{7d}$  für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

Gegenstand der Erfindung sind ferner vorzugsweise Verbindungen der Formel (Ie),



15

in welcher

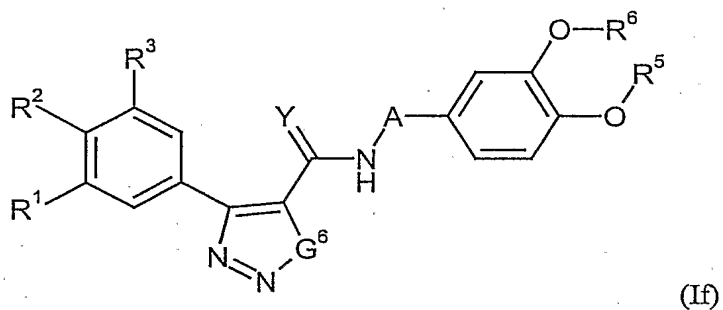


A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Y die gleiche Bedeutung haben, wie vorzugsweise für A R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Y in Formel (1a) angegeben worden ist,

G<sup>5</sup> für Sauerstoff, Schwefel oder N-R<sup>7e</sup> steht, wobei

R<sup>7e</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

5 Gegenstand der Erfindung sind ferner vorzugsweise Verbindungen der Formel (If),



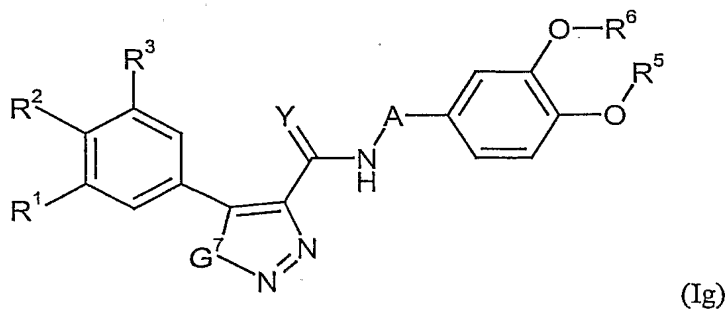
in welcher

A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Y die gleiche Bedeutung haben, wie vorzugsweise für A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Y in Formel (1a) angegeben worden ist,

10 G<sup>6</sup> für Sauerstoff, Schwefel oder N-R<sup>7f</sup> steht, wobei

R<sup>7f</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

Gegenstand der Erfindung sind ferner vorzugsweise Verbindungen der Formel (Ig),



in welcher

15 A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Y die gleiche Bedeutung haben, wie vorzugsweise für A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Y in Formel (1a) angegeben worden ist,

$G^7$  für Sauerstoff, Schwefel oder  $N-R^{7g}$  steht, wobei

$R^{7g}$  für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

In den Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig) haben A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  und Y die folgenden besonders bevorzugten Bedeutungen:

5  $R^1$ ,  $R^2$ , und  $R^3$  sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander auch besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfanyl, Ethylsulfanyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfanyl oder Trifluormethylsulfonyl, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl,  
10 Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen, oder

$R^1$  und  $R^2$  bilden gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring mit 5 oder 6 Ringgliedern.

$R^1$ ,  $R^2$ , und  $R^3$  stehen nicht gleichzeitig für Wasserstoff.

20 A steht besonders bevorzugt für Methandiyl, Ethan-1,1-diyl, Ethan-1,2-diyl, Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl oder Propan-2,2-diyl.

Y steht besonders bevorzugt für Sauerstoff.

$R^5$  und  $R^6$  sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, Allyl, Methylallyl, Crotonyl, Propinyl oder Butinyl oder Cyanomethyl.

25 In Formel (Ia) stehen

$R^{4a}$  besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Heptyl, Trifluormethyl, Chlor oder Cyano und

$G^1$  insbesondere bevorzugt für Sauerstoff, Schwefel oder  $N-R^{7a}$ , wobei

R<sup>7a</sup> besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

In Formel (Ib) stehen

5 R<sup>4b</sup> besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Chlor oder Cyano und

G<sup>2</sup> besonders bevorzugt für Sauerstoff, Schwefel oder N-R<sup>7b</sup> steht, wobei

R<sup>7b</sup> besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

In Formel (Ic) stehen

10 R<sup>4c</sup> besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Heptyl, Trifluormethyl, Chlor oder Cyano und

G<sup>3</sup> besonders bevorzugt für Sauerstoff, Schwefel oder N-R<sup>7c</sup>, wobei

R<sup>7c</sup> besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

15 In Formel (Id) stehen

R<sup>4d</sup> besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-Heptyl Trifluormethyl, Chlor oder Cyano und

G<sup>4</sup> besonders bevorzugt für Sauerstoff, Schwefel oder N-R<sup>7d</sup>, wobei

20 R<sup>7d</sup> besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

In Formel (Ie) steht

G<sup>5</sup> besonders bevorzugt für Sauerstoff, Schwefel oder N-R<sup>7e</sup> steht, wobei

R<sup>7e</sup> besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

25 In Formel (If) stehen

$G^6$  besonders bevorzugt für Sauerstoff, Schwefel oder N- $R^{7f}$  steht, wobei

$R^{7f}$  besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

In Formel (Ig) stehen

5  $G^7$  insbesondere bevorzugt für Sauerstoff, Schwefel oder N- $R^{7g}$  steht, wobei

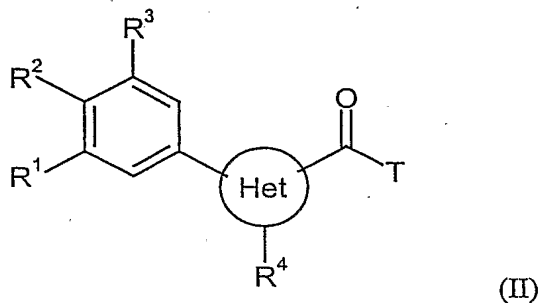
$R^{7g}$  besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht.

10 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten Kombinationen von Resten im einzelnen für diese Reste angegebenen Restdefinitionen werden unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination, beliebig auch durch Restdefinitionen anderer Vorzugsbereiche ersetzt.

15 Schließlich wurde gefunden, dass man die Amide der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man

a) Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (II)

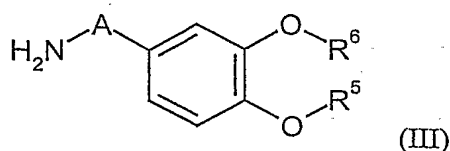


in welcher

20  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und

T für Hydroxy, Halogen oder Alkoxy steht,

mit einem Amin der allgemeinen Formel (III)



in welcher

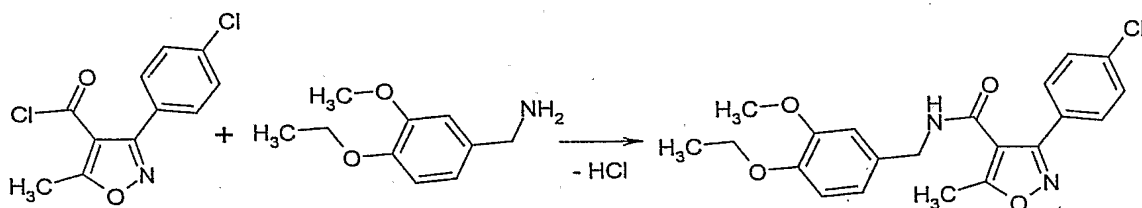
$R^5$ ,  $R^6$  und A die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- oder mit einem Säureadditionskomplex hiervon -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt oder wenn man

b) Amide der Formel (I) mit Y in seiner Bedeutung als Sauerstoff mit einem Schwefelungsreagenz, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-5-methylisoxazol-4-carbonylchlorid und (4-Ethoxy-3-methoxybenzyl)amin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



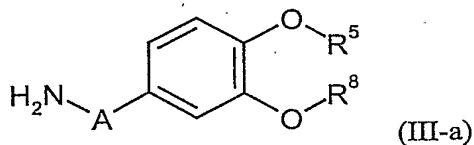
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäurederivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  vorzugsweise, bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  angegeben wurden; T steht vorzugsweise für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methoxy oder Ethoxy, für Hydroxy oder Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vergleiche z. B. J. Org. Chem. 27 (1962) 4305; J. Chem. Soc. (1963) 5838; J. Chem. Soc. (1963) 5845; Chem. Ber. 106, 3275 (1973); US 3,479,365; US 3,551,440; J. Org. Chem. (1967) 32(10) 3132; Tetrahedron 25, (1969), 389; Synthetic Com. (1987), 17(2), 165; EP 352581; EP 352581; EP 1186598; Bioor.&Medicinal Chem. Lett., 11(5),641(2001); JP 20011011060; JP 2001011059; EP 352581; Tet. Lett. 23,(2), 235 (1982); J. of Org. Chem. 55(13), 4011 (1990); EP 352581; EP 3252581; Synthesis, (1), 64 (1996); GB 1,058,384; US 3,257,411; J. Am. Chem. Soc. (1969), 89(21), 5462; J. Org. Chem. (1967), 27, 4305; US4,380,465; Chem.Ber. 105, (1972) 196; Tetrahedron Letters 17, (1971), 1281; WO95/04724; CH 502365; EP 785193; Heterocycles (2000), 53(1), 159; Aust. J. Chem. (1994), 47,1375; Bulletin des Soc. Chim. Belges (1996), 105(1), 33; Bulletin des Soc. Chim. Belges (1996), 105(4),189).

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben A, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> vorzugsweise, bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> angegeben wurden.

Die Amine der Formel (III) sind teilweise bekannte organische Syntheschemikalien und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Neu und ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Amine der Formeln (III-a)

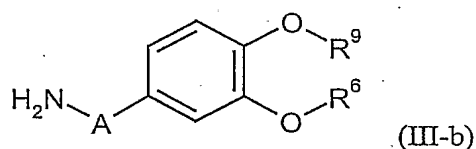


in welcher

A und R<sup>5</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R<sup>8</sup> für Allyl, Propargyl, 2-Butinyl oder Cyanmethyl steht

und (III-b)

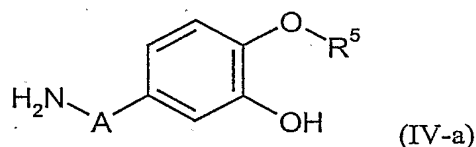


in welcher

A und R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R<sup>9</sup> für Allyl, Propargyl, 2-Butinyl oder Cyanmethyl steht.

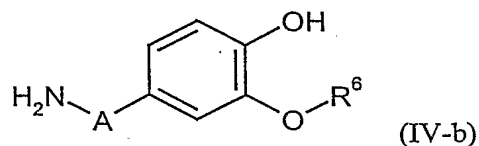
- 5 Die Amine der Formeln (III-a) und (III-b) werden erhalten (Verfahren c), wenn man Hydroxyverbindungen der allgemeinen Formel (IV-a)



in welcher

A und R<sup>5</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 10 bzw. Hydroxyverbindungen der allgemeinen Formel (IV-b)



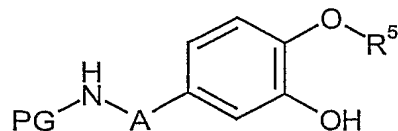
in welcher

A und R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

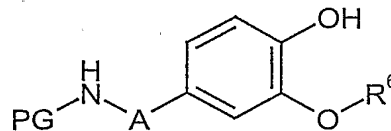
- 15 mit Allyl-, Propargyl-, 2-Butinyl-chlorid, -bromid oder -iodid oder Chlor- Brom- oder Iodacetonitril, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Acetonitril, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie beispielsweise Kaliumcarbonat, umsetzt.

Die Aminogruppe der Verbindungen der Formel (IV-a) und (IV-b) wird vor der Alkylierung gegebenenfalls mit einer für Amine üblichen Schutzgruppe, wie beispielsweise t-Butoxy-

carbonyl, nach üblichen Methoden versehen. Hierbei entstehen Verbindungen der Formel (IV-a\*), bzw. (IV-b\*)



(IV-a\*)



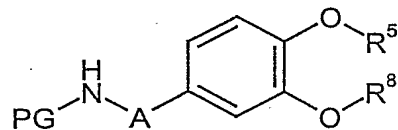
(IV-b\*)

in welcher

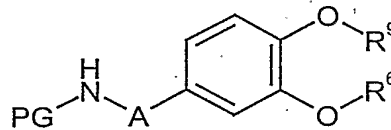
R<sup>5</sup> bzw. R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

PG für die Schutzgruppe steht.

Nach der Alkylierungsreaktion, die zunächst zu Verbindungen der Formel (III-a\*) bzw. (III-b\*)



(III-a\*)



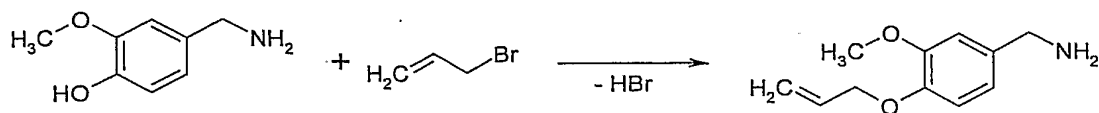
(III-b\*)

in welchen

R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, PG, sowie R<sup>5</sup> bzw. R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

führt, wird die Schutzgruppe nach üblichen Methoden wieder abgespalten (siehe auch die Herstellungsbeispiele).

Verwendet man beispielsweise 4-(Aminomethyl)-2-methoxyphenol und Allylbromid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:





Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyverbindungen sind durch die Formel (IV-a) allgemein definiert. In dieser Formel (IV-a) hat  $R^5$  vorzugsweise, bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^5$  angegeben wurde.

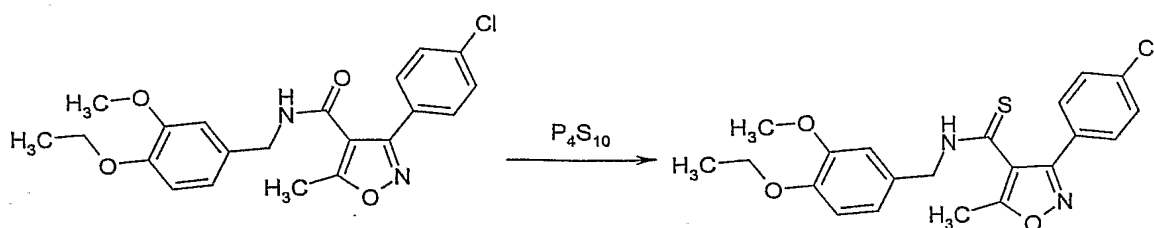
Die Hydroxyverbindungen der Formel (IV-a) sind handelsübliche Syntheschemikalien oder können nach bekannten Methoden erhalten werden (vergleiche z. B. J. Chem. Soc. 127 (1925), 560 und J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950), 2781; JP 11130739 oder DE 19958165).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) alternativ als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyverbindungen sind durch die Formel (IV-b) allgemein definiert. In dieser Formel (IV-b) hat  $R^6$  vorzugsweise, bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^6$  angegeben wurde.

Die Hydroxyverbindungen der Formel (IV-b) sind handelsübliche Syntheschemikalien oder können nach bekannten Methoden erhalten werden (vergleiche z. B. Ger. Offen, 4322065; J. Org. Chem., 53(5), 1064-71 (1988); Synth. Comm., 7(1), 71-8 (1977)).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen Allyl-, Propargyl-, 2-Butinyl-chlorid, -bromid oder -iodid oder Chlor- Brom- oder Iodacetonitril sind allgemein übliche Syntheschemikalien.

Verwendet man beispielsweise 3-(4-Chlorphenyl)-N-(4-ethoxy-3-methoxybenzyl)-5-methylisoxazol-4-carboxamid und Phosphorpentasulfid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Amide sind erfindungsgemäße Verbindungen und können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren a) erhalten werden.

Als Schwefelungsreagenz zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) kommen alle Reagenzien infrage, die in der Lage sind, an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome gegen Schwefelatome auszutauschen, wie z.B. Schwefelwasserstoff, Phosphorpentasulfid oder Lawesson's Reagenz.

- 5 Schwefelwasserstoff, Phosphorpentasulfid oder Lawesson's Reagenz sind handelsübliche Syntheschemikalien.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als solche kommen Wasser und organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petroether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetra-
- 15 chlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykol-dimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methylisobutylketon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder
- 20 Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin,
- 30 N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Das erfindungsgemäße Verfahren a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Kondensationsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Amidierungsreaktionen verwendbaren Kondensationsmittel infrage. Beispielhaft genannt seien Säurehalogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; Carbodiimide, wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (EEDQ) oder Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff.

Das erfindungsgemäße Verfahren a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien 4-Dimethylaminopyridin, 1-Hydroxy-benzotriazol oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -50°C und +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) setzt man je Mol an Carbonsäurederivat der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,5 Mol an Amin ein.

Das erfindungsgemäße Verfahren a) kann auch als zweistufiger Prozess durchgeführt werden. Dabei werden die Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (II) zunächst in eine aktivierte Form überführt und in einem anschließenden Schritt mit den Aminen der allgemeinen Formel (III) zu den erfindungsgemäßen Amiden der allgemeinen Formel (I) umgesetzt.

Als aktivierte Form der Carbonsäurederivate der Formel (II) kommen alle Carboxyaktivierten Derivate infrage, wie z.B. Säurehalogenide, bevorzugt Säurechloride, Säureazide, ferner symmetrische und gemischte Anhydride, wie beispielsweise die gemischten o-Alkylkohlenensäureanhydride, weiterhin aktivierte Ester, wie z.B. p-Nitrophenylester oder N-Hydroxisuccinimidester sowie Addukte mit Kondensationsmitteln, wie z.B. Dicyclohexylcarbodiimid oder in situ erzeugte aktivierte Formen der Carbonsäuren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Amides der Formel (I) mit Y in seiner Bedeutung als Sauerstoff im allgemeinen 0,1 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 8 Mol Schwefelungsreagenz ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach bekannten Verfahren (vergleiche auch die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach bekannten Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

5      *Erwinia*-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

*Pythium*-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

*Phytophthora*-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

*Pseudoperonospora*-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder

*Pseudoperonospora cubensis*;

10      *Plasmopara*-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

*Bremia*-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

*Peronospora*-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

*Erysiphe*-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

*Sphaerotheca*-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

15      *Podosphaera*-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

*Venturia*-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

*Pyrenophora*-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*

(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

*Cochliobolus*-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*

20      (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

*Uromyces*-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

*Puccinia*-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

5 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

10 Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

15 Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

20 Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1  
25 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

5      Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Alternaria-, Phytophthora- und Plasmopara-Arten, einsetzen

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

10      Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

15      Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützba-  
20      ren oder nicht schützba-  
ren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungs-  
25      material, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin  
30      durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen

Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,

Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,

Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,

Coniophora, wie *Coniophora puetana*,

Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,

Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,



Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

Trichoderma, wie Trichoderma viride,

Escherichia, wie Escherichia coli,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

5 Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

10

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-  
15 erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche  
20 Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene  
25 und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus

30

organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyankblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

**Fungizide:**

2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat;

Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin;

Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-

isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamin;

Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil;  
5 Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram;

Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione;  
10 Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon;

Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole;

Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fempiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin;  
15 Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox;

Guazatine;

Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol;

Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione;  
20

Kasugamycin; Kresoxim-methyl;

Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax;  
25 Mildiomycin; Myclobutanil; Myclobutyl;

Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol;

Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthin;

5 Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxy-  
strobil; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone;  
Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Pro-  
thioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur;  
Pyrrolnitrine;

Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene;

Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur;

10 Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole;  
Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl;  
Tolylfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamid; Tricyclazole;  
Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole;

Uniconazole;

Validamycin A; Vinclozolin;

Zineb; Ziram; Zoxamide;

15 (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl- 2-  
[(methylsulfonyl)amino]-butanamid;

1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion;

2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin;

2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid;

20 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide;

3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril;

Actinovate;

cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol;

Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat;

25 Monokaliumcarbonat;

N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamid;

N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin;

Natriumtetrathiocarbonat;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Kupferhydroxid;  
5 Kupfernaphthenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper;  
Oxine-copper.

**Bakterizide:**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oc-  
thilidon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam,  
10 Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

**Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin,  
AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Alpha-  
Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541,  
15 Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus  
thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis  
strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Benclothiaz, Ben-  
diocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifen-  
20 azate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethano-  
methrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl,  
Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin,  
Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap,  
25 CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos,  
Chlorfenapyr, Chlorfenvinfos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloro-  
picrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chroma-  
fenozone, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clo-  
fentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos,

Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine,

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimefluthrin, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Difenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrinfos,

Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobcarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocycythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvallinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,

Gamma-Cyhalothrin, Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren,

Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,

IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin,

Japonilure,

Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,

Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metofluthrin, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,

Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,

OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl,

5 Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Potassium oleate, Prallethrin, Profenofos, Profluthrin, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Py-  
10 metrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525,

15 S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,

Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Trichoderma atroviride, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,

WL-108477, WL-40027,

25 YI-5201, YI-5301, YI-5302,

XMC, Xylylcarb,

ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,

die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z),

die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),

5 sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.

10 Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Be-

15 schränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-

20 Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

25 Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und

30 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen



zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

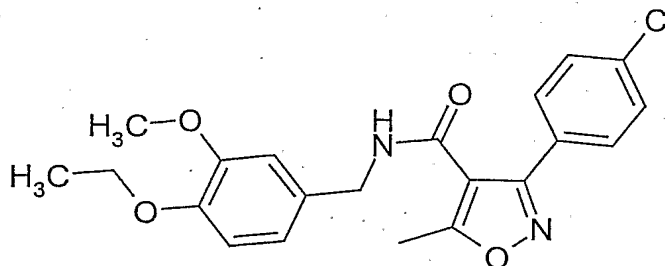
Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere

Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten

genetischen Eigenschaften („Traits“).

5 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

## Verfahren a)

5 Zu einer Lösung von 1,201 g (5,518 mMol) 4-Ethoxy-3-methoxy-benzylamin-hydrochlorid in 20 ml Dichlorethan und 1,117 g (11,035 mMol) Triethylamin gibt man bei Raumtemperatur 1,285 g (5,061 mmol) 3-(4-Chlorphenyl)-5-methyl-4-isoxazol-carbonylchlorid und rührt 1 Stunde unter Rückfluss. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 100 ml Eiswasser versetzt, mit konz. Salzsäure angesäuert, mit Dichlorethan versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei 10 vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 1,1 g (55 % der Theorie) an N4-(4-Ethoxy-3-methoxy-benzyl)-3-(4-Chlorphenyl)-5-methylisoxazol-4-carboxamid vom Schmelzpunkt 158°C.

HPLC: LogP = 2,93

15 Analog Beispiel 1, sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsge-  
mäßigen Herstellungsverfahren a) und b), können auch die in der nachstehenden Tabelle 1  
aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden:

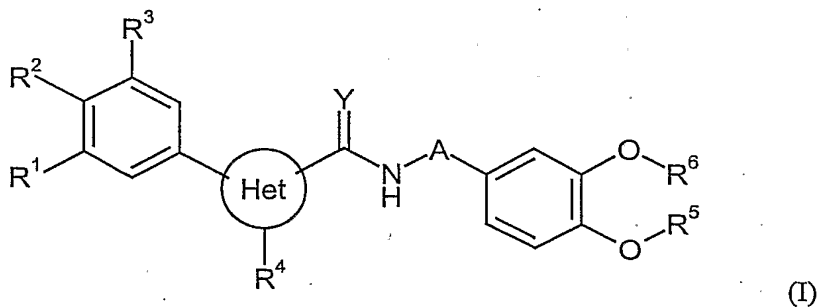
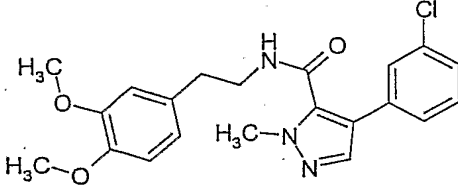
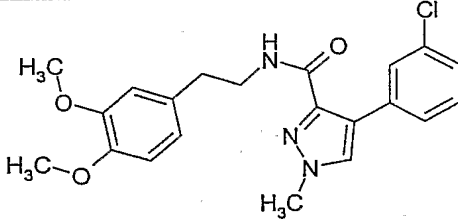
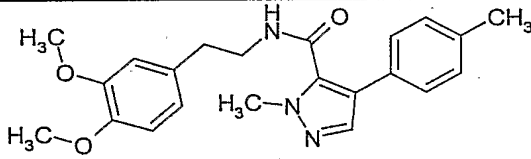
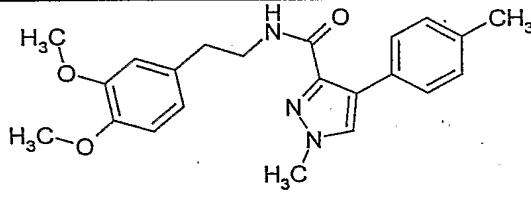
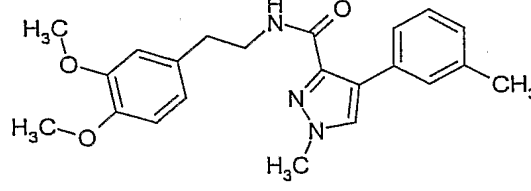
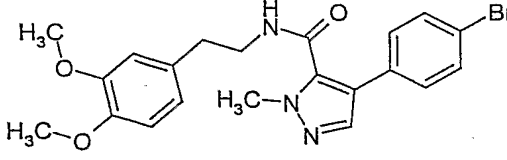
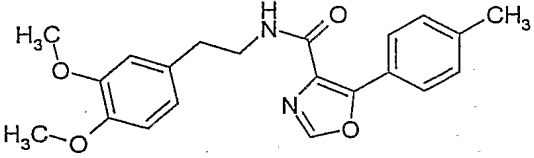
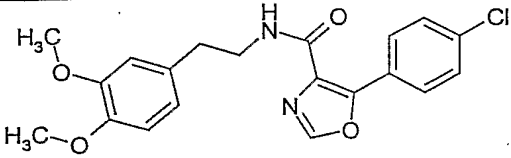
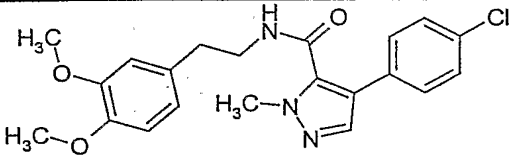
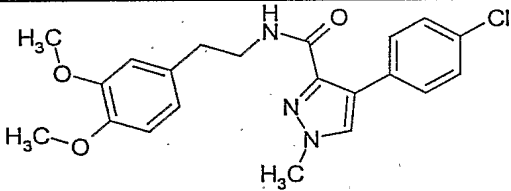
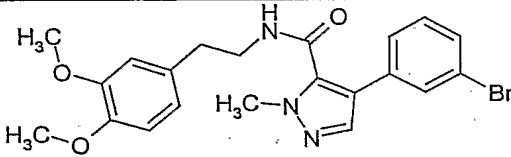
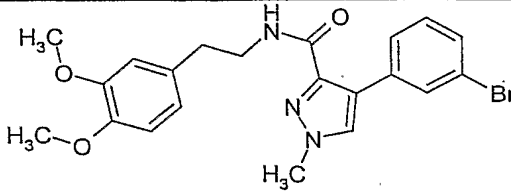
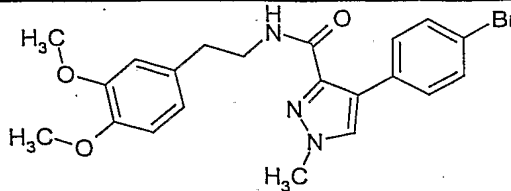
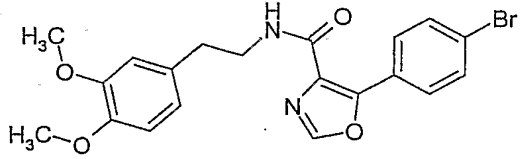
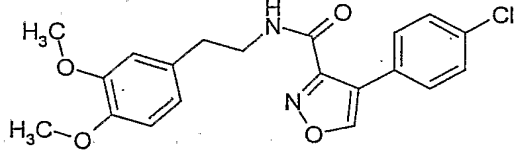
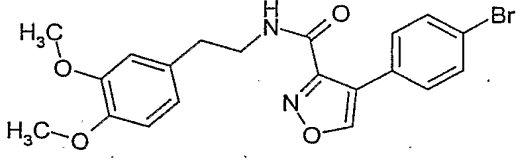
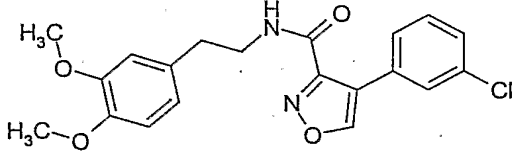
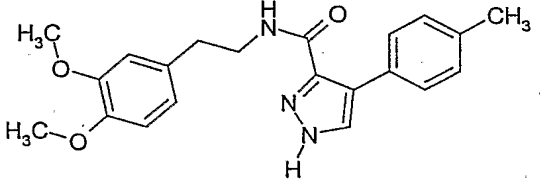
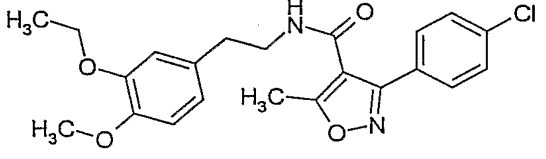
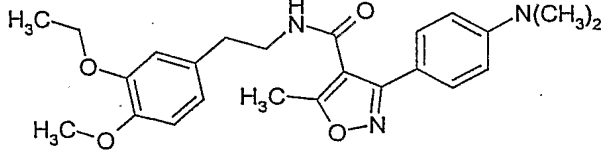
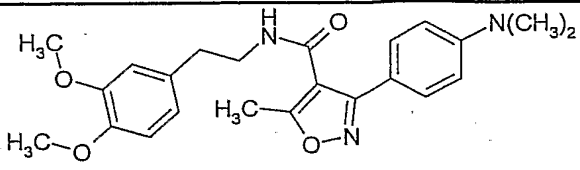
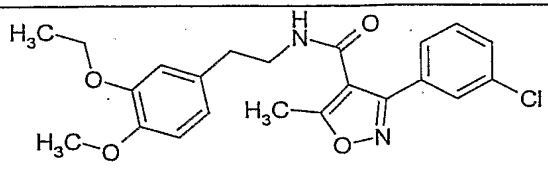
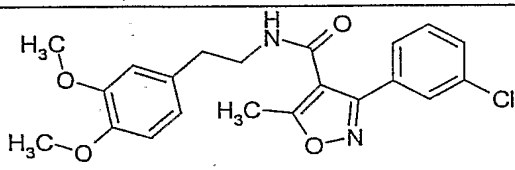
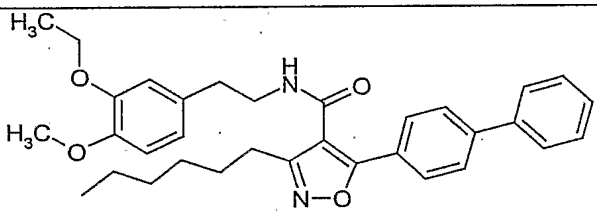
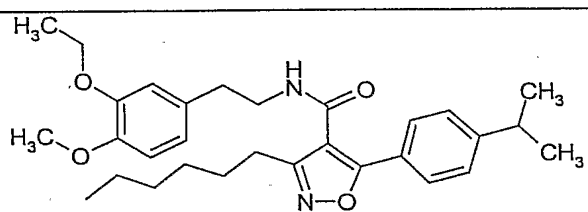
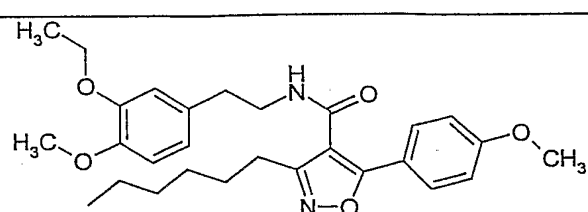


Tabelle 1

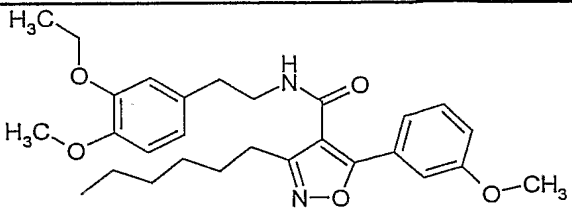
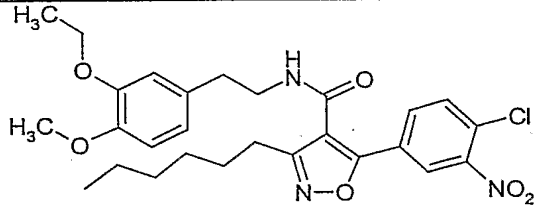
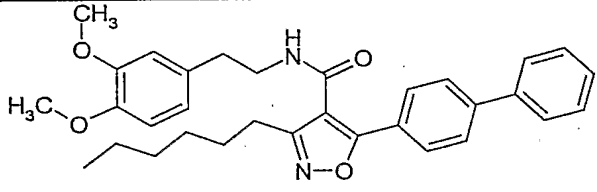
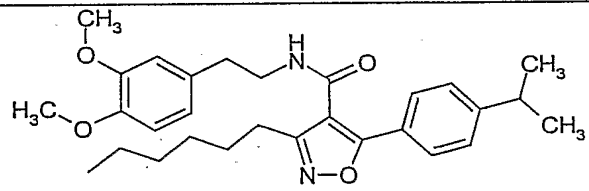
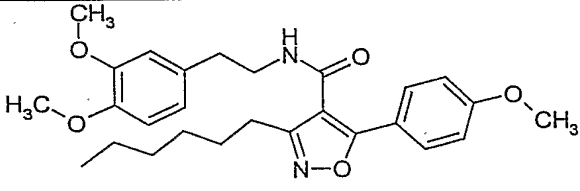
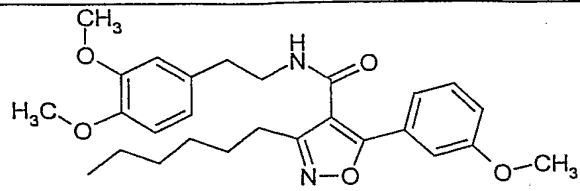
Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
2		2,60	
3		2,78	
4		2,52	
5		2,60	
6		2,58	
7		2,68	

Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
8			
9		3,28	
10		2,60	
11		2,77	
12		2,69	
13		2,87	
14		2,87	

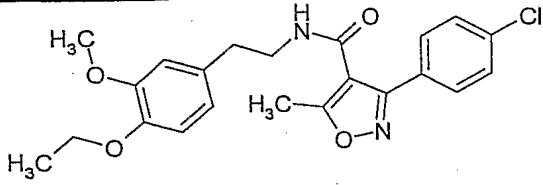
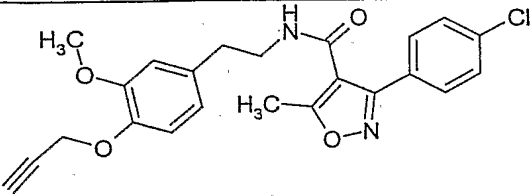
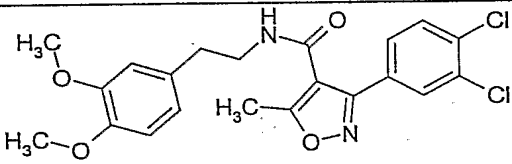
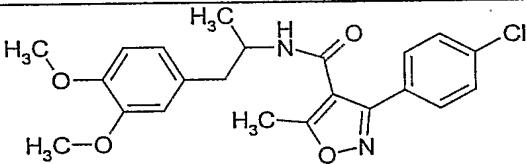
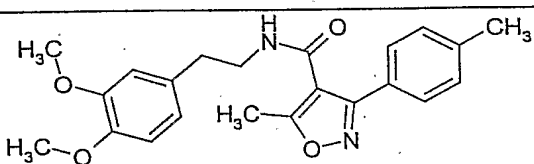
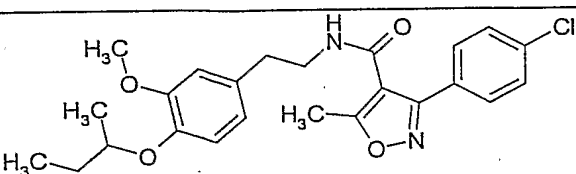
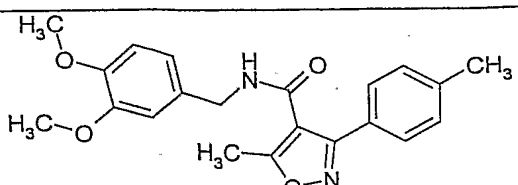
Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
15		3,40	
16		2,93	
17			
18			
19			
20		3,04	
21			

Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
22			
23			
24			
25			
26			
27			

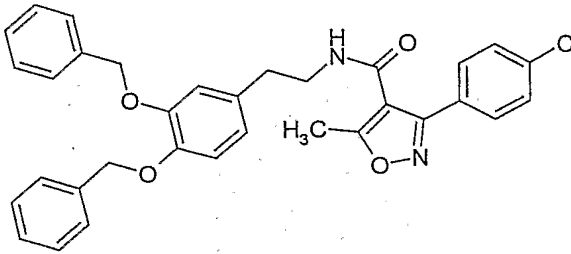
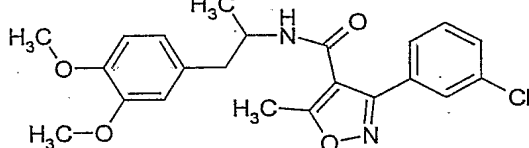
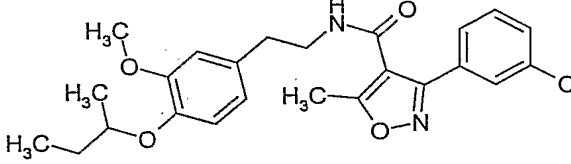
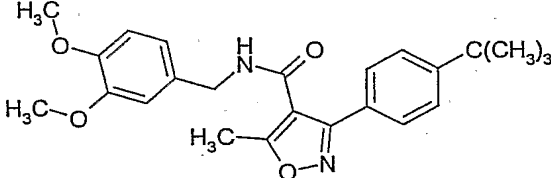
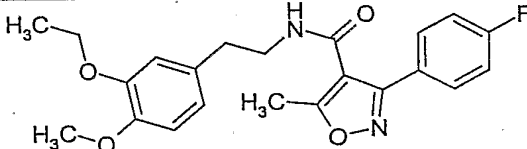
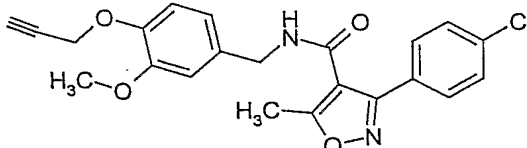


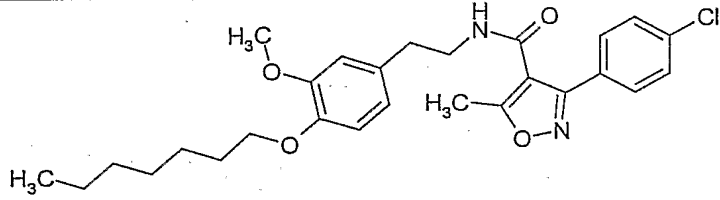
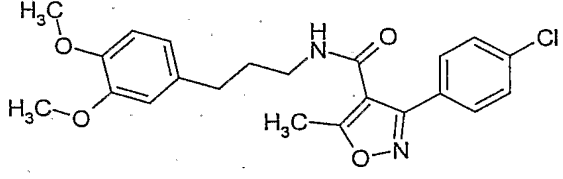
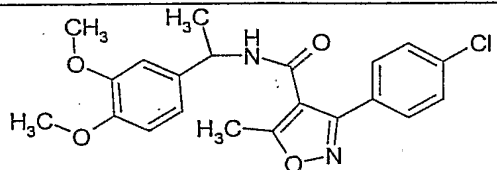
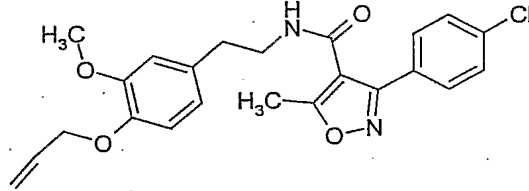
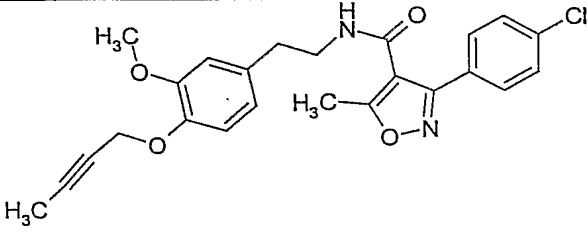
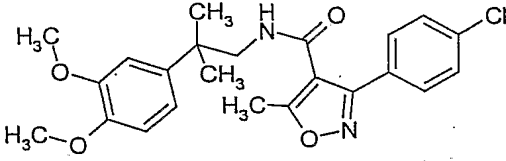
Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
28			
29			
30			
31			
32			
33			

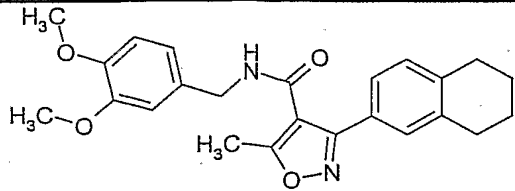
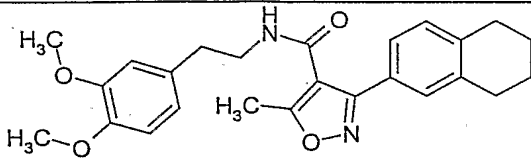
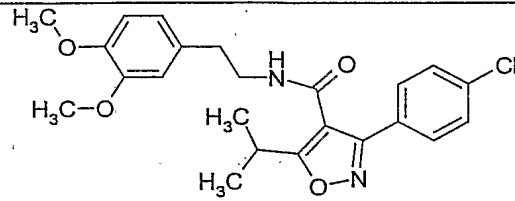
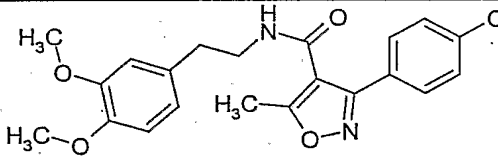
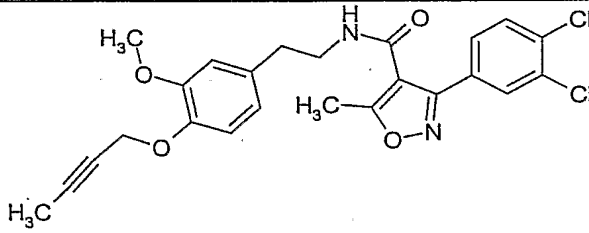
Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
34			
35		2,28	
36		2,42	
37		2,32	
38		2,18	
39		2,59	

Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
40		3,07	
41		2,96	128
42		3,16	
43		2,91	
44		2,58	
45		3,78	
46		2,51	

Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
47		3,00	
48		3,63	
49		3,85	
50		3,41	
51		3,09	
52		3,42	

Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
53		4,66	
54		2,99	
55		3,85	
56		3,33	
57		2,72	
58		2,83	133

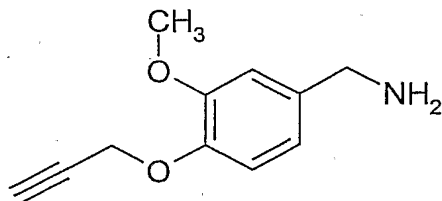
Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
59		5,16	
60		2,95	
61		2,76	180
62		3,26	119
63		3,25	
64		3,93	

Bsp.- Nr	Struktur	logP	Fp (°C)
65		3,07	
66		3,27	
67		3,30	
68		2,74	
69		3,70	

Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A<sup>8</sup> durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure).

Herstellung der Vorprodukte der Formel (III)

## Beispiel (III-a-1)



## Verfahren c)

5 Zu einer Lösung von 4,1 g (21,620 mMol) 4-Hydroxy-3-methoxybenzylamin Hydrochlorid in 50 ml Essigsäureethylester und 5 ml Triethylamin gibt man 4,954 g (22,7 mMol) Pyrokohlensäure-di-tert.-butylester und rührt 18 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend gibt man 100 ml Essigsäureethylester zu, wäscht mit 50 ml Wasser dann mit 50 ml ver-  
10 dünnter Zitronensäure und 50 ml Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingeeengt.

Man erhält 3,7 g (67 % der Theorie) 4-Hydroxy-3-methoxybenzylcarbaminsäure-tert.-butylester (VI-a\*-1)

HPLC: logP = 1,91

15 Zu einer Lösung von 3,7 g (14,607 mMol) 4-Hydroxy-3-methoxybenzylcarbaminsäure-tert.-butylester (VI-a\*-1) in 50 ml Aceton werden 5,43 g (36,519 mMol) Propargylbromid, 5 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 0,15 g Kaliumiodid gegeben und 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 ml Wasser gegeben und mit 200 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit 10 %iger Natronlauge gewaschen, über  
20 Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Man erhält 3,2 g (73 % der Theorie) 4-(Propargyloxy)-3-methoxybenzylcarbaminsäure-tert.-butylester (III-a\*-1).

(HPLC: logP = 2,57).

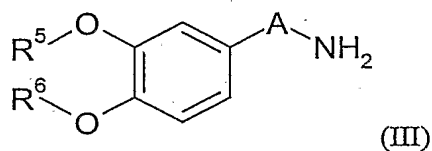
25 Zu einer Lösung von 3,2 g (10,984 mMol) 4-(Propargyloxy)-3-methoxybenzylcarbaminsäure-tert.-butylester in 50 ml Essigsäureethylester gibt man 3 ml einer konz. Chlorwasserstofflösung, rührt 18 Stunden bei Raumtemperatur und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Dieser wird zweimal mit Essigsäureethylester gewaschen und im Vakuum



getrocknet. Man erhält 2,0 g (79 % der Theorie) 4-(Propargyloxy)-3-methoxybenzylaminhydrochlorid (III-a-1)

(HPLC: logP = 0,20).

Analog, sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens c), können auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel (III) hergestellt werden:



**Tabelle 2**

Bsp.-Nr	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	A	logP
III-a-2	CH <sub>3</sub>	2-Butinyl	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,80
III-a-3	CH <sub>3</sub>	Allyl	CH <sub>2</sub>	
III-a-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CN	CH <sub>2</sub>	
III-b-1	Allyl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	
III-b-2	CH <sub>2</sub> -CN	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	
III-b-3	Propargyl	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	

10

Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A<sup>8</sup> durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure)

Anwendungsbeispiele:

Beispiel A

Phytophthora-Test (Tomate) / protektiv

Lösungsmittel :            24,5 Gewichtsteile Aceton  
                                 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid  
Emulgator :                1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert. Die Pflanzen werden dann in einer Inkubationskabine bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen ( 1, 24, 38, 39, 40, 41, 42, 46, 47, 48, 50, 51, 54, 58, 61, 62, 68 ) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 94 % oder mehr.

Beispiel B

Plasmopara-Test (Rebe) / protektiv

Lösungsmittel :            24,5 Gewichtsteile Aceton  
                              24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid  
5    Emulgator :            1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

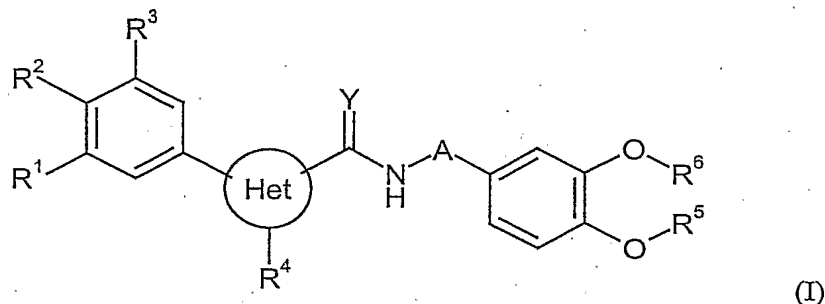
10    Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Plasmopara viticola* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag in einer Inkubationskabine bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Anschließend werden die Pflanzen 4 Tage im Gewächshaus bei ca. 21°C und ca. 90 % Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Die Pflanzen werden dann angefeuchtet  
15    und 1 Tag in eine Inkubationskabine gestellt.

6 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

20    Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen ( 1, 24, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 54, 56, 58, 61, 62, 68) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

Patentansprüche

## 1. Amide der Formel (I)



in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ , und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro,

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Alkynyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

wobei

$R^1$ ,  $R^2$ , und  $R^3$  nicht gleichzeitig für Wasserstoff stehen, oder

$R^1$  und  $R^2$  gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen carbocyclischen Ring bilden,

Het für einen unsubstituierten oder substituierten fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Ring steht,

5  $R^4$  für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkynyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen steht,

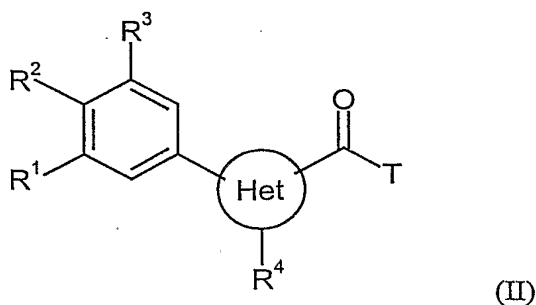
10  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder jeweils durch Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 - 8 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten oder Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 - 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 - 8 Kohlenstoffatomen oder für unsubstituiertes oder substituiertes Arylalkyl mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette steht,

A für Alkandiyl oder Cycloalkandiyl steht und

15 Y für Sauerstoff oder Schwefel steht.

2. Verfahren zur Herstellung von Amiden der Formel (I), wobei man

a) Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (II)

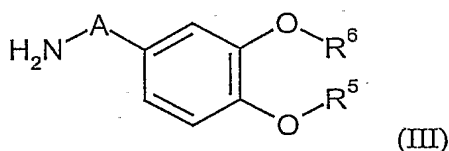


in welcher

20  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die in der Formel (I) in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

T für Hydroxy, Halogen oder Alkoxy steht,

mit einem Amin der allgemeinen Formel (III)



in welcher

$R^5$ ,  $R^6$  und A die in der Formel (I) in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

- oder mit einem Säureadditionskomplex hiervon -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt und

b) gegebenenfalls (falls Y in der Formel (I) S bedeutet) mit einem Schwefelungsreagenz, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

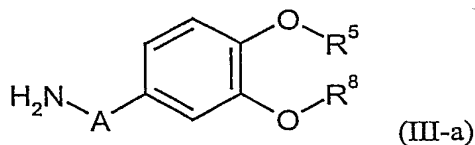
3. Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Amid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

4. Verwendung von Amiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

5. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Amide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die unerwünschten Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.

6. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Amide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

7. Amine der Formeln

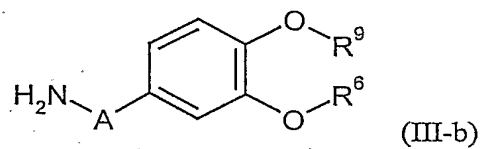


in welcher

A und R<sup>5</sup> die in Formel (I) in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R<sup>8</sup> für Allyl, Propargyl, 2-Butinyl oder Cyanmethyl steht

und (III-b)



5

in welcher

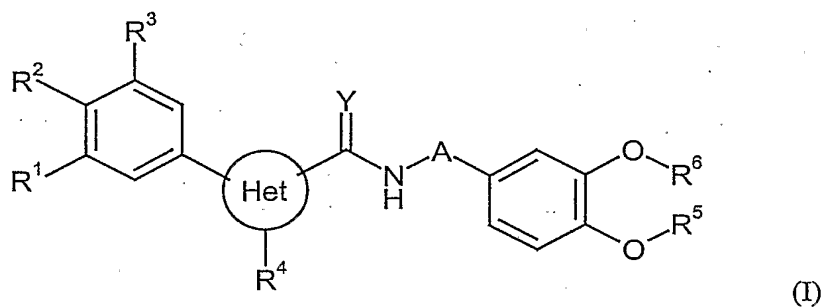
A und R<sup>6</sup> die in Formel (I) in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R<sup>9</sup> für Allyl, Propargyl, 2-Butinyl oder Cyanmethyl steht.

Amide

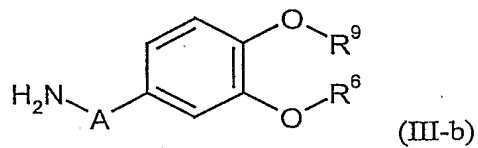
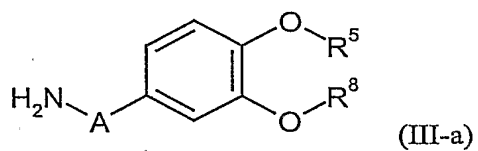
## Zusammenfassung

Amide der Formel (I),



in der die Symbole die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen,

sowie Zwischenprodukte der Formeln (IIIa) und (IIIb),



wobei die Symbole die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben.